

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.


**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 82107502.5



 Anmeldetag: 18.08.82



 Int. Cl.³: C 09 K 11/06
 C 09 B 3/22, C 08 J 3/20
 C 08 K 5/00
 //F21K2/00, F21V9/16


 Priorität: 24.08.81 DE 3133390



 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 02.03.83 Patentblatt 83/9


 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI


 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)


 Erfinder: Seybold, Guenther, Dr.
 Friedrich-Ebert-Strasse 14
 D-6708 Neuhofen(DE)


 Verfahren zur flächenmässigen Konzentrierung von Licht und neue fluoreszierende Verbindungen.

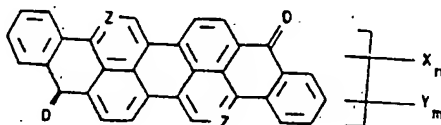

 Verfahren zur flächenmässigen Konzentrierung von Licht mittels fluoreszierender Verbindungen in Kunststoffplatten oder -folien, wobei als fluoreszierende Verbindungen solche der Formeln

verwendet werden, in denen

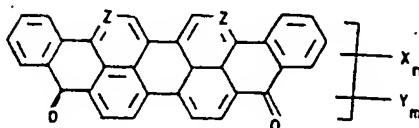
$Z = N- \text{ oder } =CH-, Y \text{ für } -OSO_2R^1, -OP(OR^2)_2,$

$-OCOR^1 \text{ oder } -OR^2, \text{ wobei } 2 \text{ Y für } \begin{matrix} O \\ \parallel \\ N=C-R \end{matrix}$

mit R = Alkyl; X für Fluor, Chlor,



oder



C_1- bis C_{20} -Alkyl, C_3- bis C_{20} -Alkenyl, Arylalkyl, $-COR^1$, $-SO_2R^1$, $-OPO(OR^2)_2$, $-NH-COR^1$ oder $-NH-SO_2-R^1$, m für 2, 3 oder 4, n für 0, 1 oder 2, R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, für einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, wobei wenn $Y = -OCOR^1$ ist R^1 auch Alkoxy oder Cycloalkoxy sein kann, R^2 für Alkyl oder Cycloalkyl und R^3 für Alkyl, Alkenyl, C_3- oder C_3 -Alkylencarboalkoxy oder für durch Alkyl substituiertes Benzyl oder Cyclohexyl oder für einen mono-, bi- oder polycyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffrest stehen.

Die Verbindungen I und II sind zum Teil neu.

Die Verbindungen I und II zeigen Fluoreszenz im Bereich zwischen 580 und 760 nm und zeichnen sich durch eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute, durch besonders hohe Lichtechtheit und durch hohe thermische Stabilität aus.

Verfahren zur flächenmäßigen Konzentrierung von Licht und neue fluoreszierende Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konzentrierung
5 von Licht mittels fluoreszierender Verbindungen und neue fluoreszierende Verbindungen.

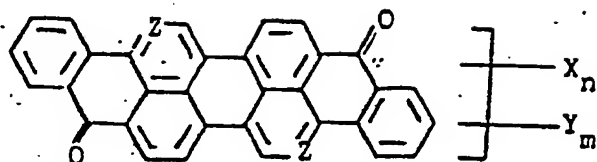
Aus den DE-OS 26 20 115 und 25 54 226 sind Vorrichtungen
10 bekannt, in denen sichtbares Licht in einer Kunststoffplatte durch eingelagerte Fluoreszenzzentren auf eine kleine Fläche konzentriert werden kann.

Die in diesen Vorrichtungen als Fluoreszenzzentren benötigten Verbindungen müssen insbesondere im Falle der Umwandlung
15 von Lichtenergie in elektrische Energie eine hohe Lichtechtheit aufweisen, damit die Vorrichtungen eine für die Anwendung ausreichende Lebensdauer aufweisen. D.h. die als Fluoreszenzzentren verwendeten Verbindungen müssen in den verwendeten Kunststoffen eine hohe Lichtechtheit
20 aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, für die bekannten Vorrichtungen zur Lichtkonzentrierung als Fluoreszenzzentren geeignete Verbindungen bereitzustellen, die eine
25 hohe Fluoreszenz bei gleichzeitig hoher Lichtechtheit in dem verwendeten Medium aufweisen und die auf das Medium keine nachteilige Wirkung ausüben.

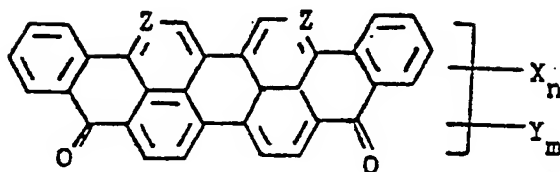
Es wurde gefunden, daß man bei der flächenmäßigen Konzentrierung von Licht mittels fluoreszierender Verbindungen
30 in einer Kunststoffplatte oder einer Folie hervorragende Ergebnisse erzielt, wenn man als fluoreszierende Verbindungen solche der Formeln

35



(I)

oder



(II)

verwendet, in denen

Z für $-N=$ oder $-CH=$,Y für $-OSO_2R^1$, $-OP(OR^2)_2$, $-OCOR^1$ oder $-OR^3$, oder 2 Y für $-N=C-R$, worin R C_1 - bis C_{18} -Alkyl bedeutet,

20 X für Fluor, Chlor, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, Aralkyl, $-COR^1$, $-SO_2R^1$, $-PO(OR^2)_2$, $-NH-COR^1$ oder $-NH-SO_2R^1$,

m für 2, 3 oder 4,

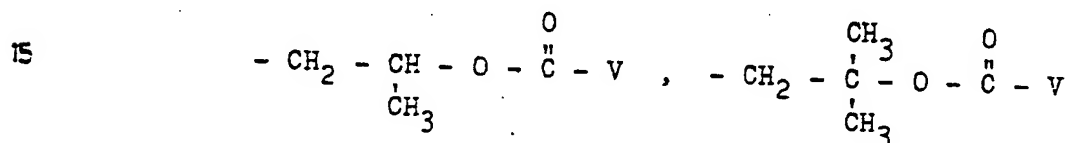
n für 0, 1 oder 2,

25 R^1 für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, Aryl oder ein gegebenenfalls durch Chlor Fluor, Cyan, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy-carbonyl oder Phenyl substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest, wobei wenn Y $-OCOR^1$ ist, R^1 auch $-OR^{11}$ sein kann, worin R^{11} C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1, 2 oder 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen Rest eines gesättigten bi- oder polycyclischen

30 C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs bedeuten oder, wenn X $-COR^1$ ist, R^1 auch C_1 - bis C_{18} -Alkoxy sein kann,

35

- 5 R^2 für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1 bis 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für Reste von gesättigten bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen, worin das O-Atom an einem C-Atom eines carbocyclischen Ringes oder über eine C_1 - bis C_3 -Alkylengruppe an das Ringsystem gebunden ist,
- 10 R^3 für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - oder C_3 -Alkylencarbo- C_1 - bis C_{20} -alkoxy, durch C_3 - bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1, 2 oder 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, einen Rest von gesättigten bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen oder für Reste der Formeln

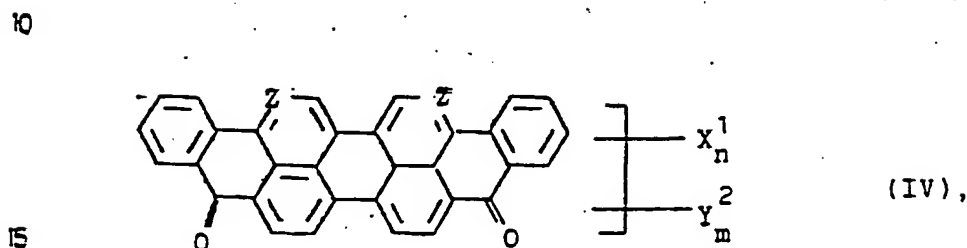
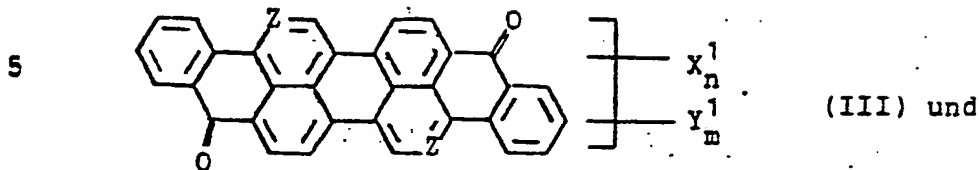


oder



- 25 V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl oder für Reste von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen stehen.

30 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue Fluoreszenzfarbstoffe der Formeln



in denen

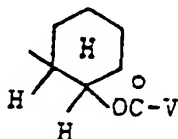
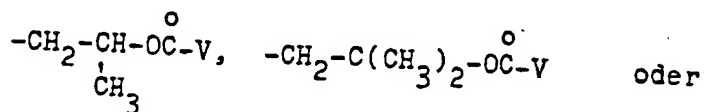
20 $Z = N-$ oder $-C(=O)-$
 $Y^1 = -OSO_2R^1, -OP(OR^2)_2, -OC(=O)R^1, -OC(=O)OR^{11}$ oder $OR^3,$

mindestens ein Y^2 einen Rest der Formel $-OSO_2R^1,$
 $-O-P(OR^2)_2, -O-CO-R^1, -O-CO-OR^{11}$ oder OR^4 und die rest-
 lichen $Y^2 = -OR^5,$

25 X^1 Fluor, Chlor, C_1- bis C_{20} -Alkyl, C_3- bis C_{20} -Alkenyl,
 Aralkyl, $-COR^1, -SO_2R^1, -P(OR^2)_2, -NH-COR^1$ oder
 $-NH-SO_2R^1,$
 m 2, 3 oder 4,
 30 n 0, 1 oder 2,
 R^1 gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1- bis
 C_{20} -Alkyl, C_3- bis C_{20} -Alkenyl oder gegebenenfalls
 durch C_1- bis C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl,
 R^2 C_1- bis C_{18} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3- bis C_{10} -Alkyl
 35 substituiertes Cyclohexyl oder einen gesättigten

mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,

R³ C₄- bis C₂₀-Alkyl, C₄- bis C₂₀-Alkenyl, C₂- oder C₃-Alkylencarbo-C₁- bis C₂₀-alkoxy, durch C₃- bis C₂₀-Alkyl substituiertes Benzyl, V oder einen Rest der Formeln



R¹¹ C₄- bis C₂₀-Alkyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest

20 R⁴ C₂- oder C₃-Alkylencarbo-C₁- bis C₂₀-alkoxy, durch C₃- bis C₂₀-Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl,

R⁵ C₄- bis C₂₀-Alkyl und

25 V C₈- bis C₁₉-Alkyl, 4- C₃- bis C₂₀-Alkylphenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

Vorzugsweise steht Z in den Formeln I, II, III oder IV für =CH-.

Die Farbstoffe der Formeln I, II, III und IV zeigen Fluoreszenz im Bereich zwischen ca. 580 und 750 nm und zeichnen sich durch eine sehr hohe Fluoreszenzquantenaus-

beute, besonders hohe Lichtecktheit und durch hohe thermische Stabilität aus.

Die in den Formeln der Substituenten Y und X genannten
5 Reste haben folgende Bedeutung:

1. R^1 : gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 - bis
10 C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -alkenyl, Aryl oder ein gegeben-
enfalls durch Chlor, Fluor, Cyan, C_1 - bis C_{20} -Alkyl,
 C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_1 - bis C_{20} -Alkoxycarbonyl oder
Phenyl substituierter aromatischer oder heteroaromati-
scher Rest; wenn Y $-O-COR^1$ ist, kann R^1 auch $-OR^{11}$
sein, worin R^{11} C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1, 2 oder 3
15 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen
Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen
 C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs bedeuten; oder wenn X
 $-COR^1$ ist, R^1 auch C_1 - bis C_{18} -Alkoxy sein kann;

1.1 Alkyl und Alkenyl: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,
20 Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Tetra-
decyl, Hexadecyl, Octadecyl, $-C_6F_{13}$, C_8H_{17} , CF_3 ,
Oleyl, Adamantyl, Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decyl;

1.2 Aryl, substituiertes Aryl oder Heteroaryl, Phenyl,
25 durch C_1 - bis C_{20} -alkyl, Chlor, Fluor oder Carbo- C_1 -
bis C_{20} -alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl wie
2- und 4-Tolyl, Butylphenyl, Hexylphenyl, Octylphenyl,
Diisopropylnaphthyl, Dibutylnaphthyl, Dodecylphenyl,
Diphenyl, Trimethylphenyl, Thienyl, Methylthienyl.
30

1.3 Alkoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxyl, Hexoxy,
Octoxy, 2-Ethylhexoxy, Decoxy, Dodecoxy, Tetradecoxy,
Hexadecoxy und Octadecoxy;
35

1.4 durch Alkyl substituiertes Cyclohexyl R^1 , R^2 und R^3 :

4-Isopropylcyclohexyl, tert.-Butylcyclohexyl, 1- C_5 -
und 1- C_6 -Alkylcyclohexyl;

5 2. R^2 : C_1 - bis C_{18} -Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl,
Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexa-
decyl und Octadecyl.

10 3. R^3 : C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - oder
 C_3 -Alkylencarbonyl- C_1 - bis C_{20} -alkoxy oder durch C_1 -
bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl;

15 3.1 Alkyl und Alkenyl: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,
Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl,
Octadecyl, 2-Ethylhexyl, Cyclohexyl, Oleyl, 2-Hydroxy-
ethyl, 2-Hydroxypropyl;

20 3.2 C_2/C_3 -Alkylencarboalkoxy: z.B. $-CH_2-CH_2-CO-OR^6$ und
 $-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CO-OR^6$

worin R^6 für C_1 - bis C_{20} -Alkyl steht, z.B. für die
unter 3.1 genannten Alkylreste;

25 3.3 durch Alkyl substituiertes Benzyl; z.B. 4-Methyl-
benzyl, 4-Butylbenzyl und 4-Dodecylbenzyl, 4-Nonyl-
benzyl, 4-Hexadecylbenzyl und 4-Octadecylbenzyl.


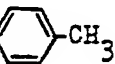
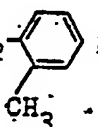
30 Bevorzugt sind für R^1 und R^3 im Falle der für X genannten
Substituenten C_3 - bis C_{20} -Alkyl, wobei R^1 auch durch Fluor
substituiertes Alkyl sein kann.

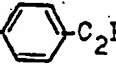
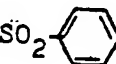

Als Substituenten Y sind im einzelnen z.B. zu nennen:

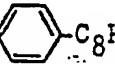
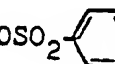
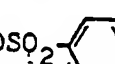


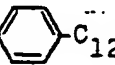
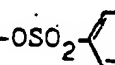
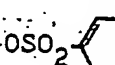
4. -OSO₂R¹ und -OCOR¹, -O-CO-OR¹¹:

4.1 -OSO₂-CH₃; -OSO₂CF₃; -OSO₂-C₂H₅; -OSO₂-C₄H₉;
 -OSO₂-C₆H₁₃; -OSO₂-C₆F₁₃; -OSO₂-C₈H₁₇; -OSO₂-C₈F₁₇,
 5 -OSO₂-C₁₀H₂₁; -OSO₂-C₁₂H₂₅; -OSO₂-C₇H₁₅; -OSO₂-C₇F₁₅;

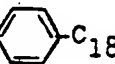
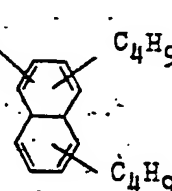
4.2 -OSO₂-; -OSO₂--CH₃; -OSO₂--CH₃;

10 -OSO₂--C₂H₅; -OSO₂--C₄H₉; -OSO₂--C₆H₁₃;

-OSO₂--C₈H₁₇; -OSO₂--C₁₀H₂₁; -OSO₂--C₁₁H₂₃;


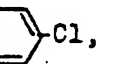
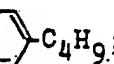
-OSO₂--C₁₂H₂₅; -OSO₂--C₁₄H₂₉; -OSO₂--C₁₆H₃₃;

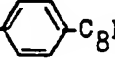
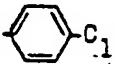

15

-OSO₂--C₁₈H₃₇; -OSO₂--C₄H₉;

20


4.3 -OCOC₂H₅; -OCOC₃H₇; -OCOC₄H₉; -OCOC₆H₁₇; -OCOC₇H₁₅,
 -OCOC₈H₁₇; -OCO-C₁₇H₃₅; -OCOC₁₁H₂₃; -OCOC₁₅H₃₁,
 -OCOCF₃; -OCO-C₆F₁₃; -OCO-C₇F₁₅; -OCOC₁₇H₃₃ (Oleyl),
 -OCOC₁₀H₁₅- (= -O-CO-Adamantyl) und -OCO-(Tri-
 25 cyclo[5.2.1.0^{2.6}]decyl);

4.4 -O-CO-, -O-CO--Cl, -OCO--C₄H₉;

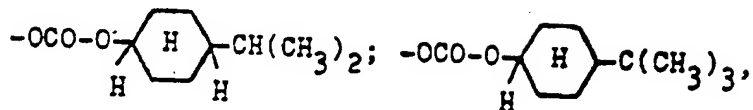
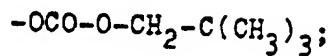
-O-CO--C₈H₁₇; -OCO--C₁₂H₂₅ und -O-CO-

30

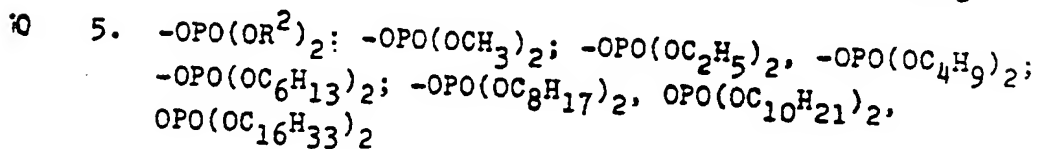
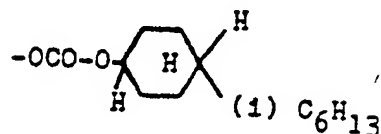
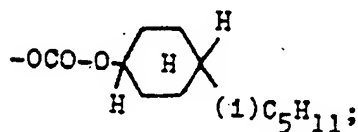
4.5 -OCO-OCH₃; -OCO-OC₂H₅; -OCO-OC₄H₉; -OCO-OC₁₂H₂₅

-OCO-OC₁₆H₃₅; -OCO-O-CH₂-CH-C₄H₉,
 35 -C₂H₅

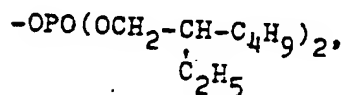




5



15



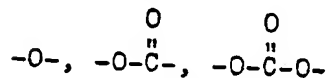
20

6. -OR³: Methoxy, Ethoxy, 1- und n-Propoxy, Butoxy, Hexoxy, Octoxy, 2-Ethylhexoxy, Decoxy, Dodecoxy, Tetradecoxy, Hexadecoxy und Octadecoxy;
2-Methoxyethoxy, 2-Methoxypropoxy, -O-C₂H₄-COO-C₂H₅,
-O-C₂H₄-COOC₂H₄-OCH₃ und -OC₂H₄-COOC₄H₉.

25

7. Für R², R³, R⁴, R¹¹ und V kommen neben den anderen Resten solche von gesättigten mono-, di- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen in Betracht. Diese Kohlenwasserstoffreste sind entweder direkt an einem C-Atom des cyclischen Ringsystems oder über eine Alkylengruppe gebunden. Die Anknüpfung kann z.B. über

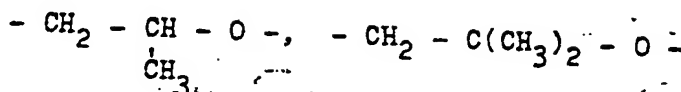
30



und/oder über Gruppen der Formeln

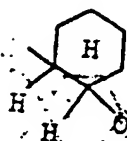
35





5

oder



erfolgen.

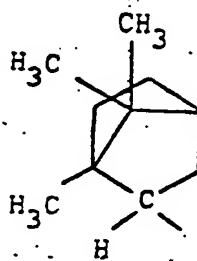
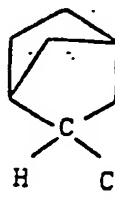
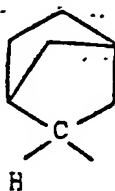
10 Als Reste von mono-, bi- oder polycyclischen Kohlenwasserstoffen kommen z.B. solche in Betracht, die sich vom Cyclopentan, von hydriertem Diels-Alder-Addukten des Cyclopentadiens mit Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Doppelbindung (philodiene Verbindung) wie Verbindungen, die sich von Bicycloheptan, Bi-

15 cyclooctan und vom Adamantan ableiten und Derivate, die sich vom Perhydro-1H-cyclopenta[a]-phenanthren - auch als Steran bezeichnet - ableiten. Diese Grundkörper sind gegebenenfalls durch eine oder mehrere C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert.

20

Im einzelnen sind als Reste dieser Kohlenwasserstoffe z.B. zu nennen:

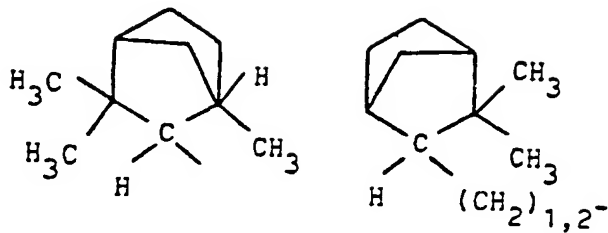
25



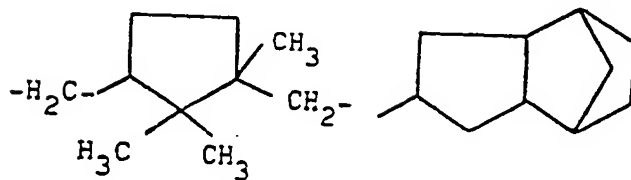
30

35

5

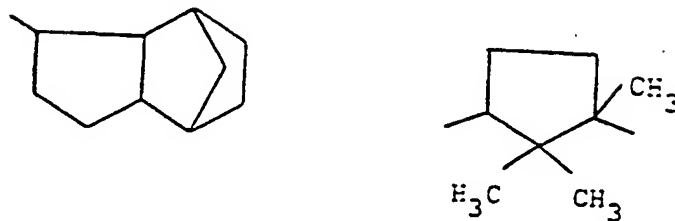


10



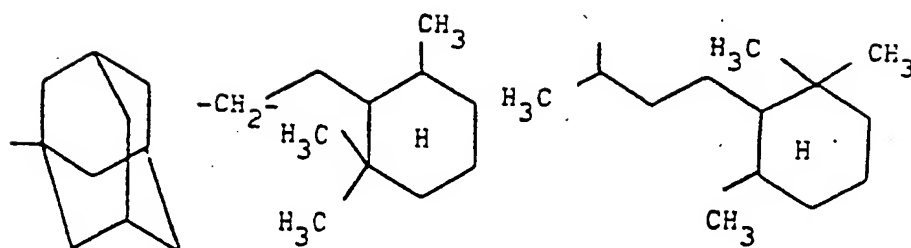
15

20



25

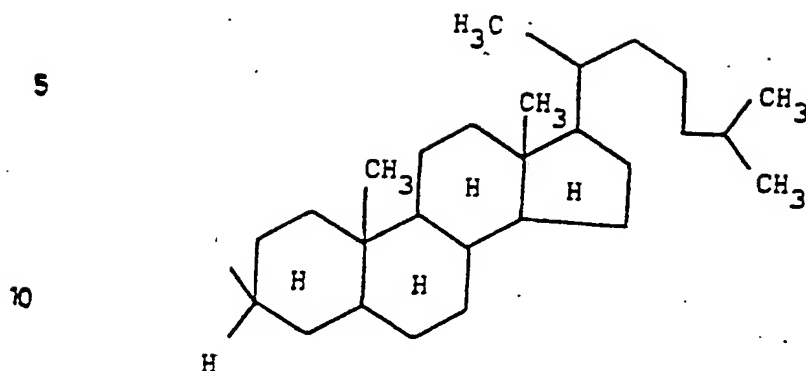
30



35



und

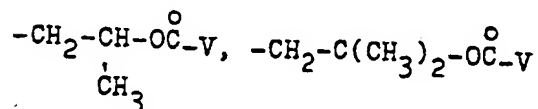


15 Für Y sind -OCO- C₃- bis C₁₈-Alkyl, -OSO₂- C₃- bis C₁₈-Alkyl, wobei die Alkylgruppen gegebenenfalls durch Fluor oder durch C₁- bis C₈-Alkoxy substituiert sind, -O-CO-O-R¹¹, -OPO(OR²)₂, -OR³ bevorzugt.

20 Besonders bevorzugt sind für Y -OCO- C₃- bis C₁₈-Alkyl, wobei das Alkyl gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkoxy substituiert ist, -OCO-OR¹¹, -OPO(OR²)₂ und -OR³, worin R¹¹ die oben angegebene Bedeutung hat und R² für C₄- bis C₁₈-Alkyl, ein 4-(C₃- bis C₁₀-Alkyl)-cyclohexyl oder ein Rest eines gesättigten

25 mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffes und R³ für C₃- bis C₁₈-Alkyl, für 4-(C₃- bis C₁₀-Alkyl)-cyclohexyl, für einen Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis

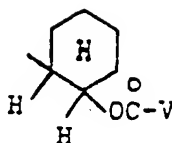
30 C₃₀-Kohlenwasserstoffes oder für einen Rest der Formeln



35



oder



und V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl
oder für den Rest eines gesättigten mono-, bi- oder
polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs stehen.

Für X sind außer den bestimmt genannten Resten z.B. im
einzelnen zu nennen:

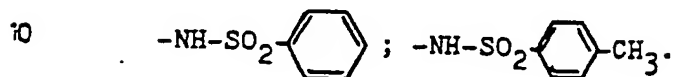
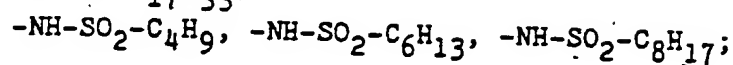
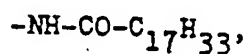
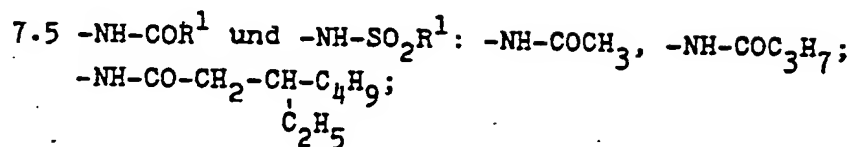
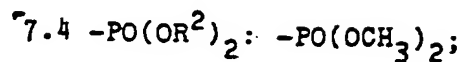
7.1 C_1 - bis C_{20} -Alkyl und Alkenyl, wobei im einzelnen die
gleichen wie für R^1 unter 1.1 angegebenen in Betracht
kommen.

7.2 Als Aralkyl kommt z.B. durch Cyan, C_1 - bis C_8 -Alkoxy-
carbonyl oder Chlor substituiertes Benzyl in Betracht
wie 2-Cyanobenzyl, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$; $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$
und $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_4\text{H}_9$.

Als weitere Reste sind für X z.B. zu nennen:

7.3 $-\text{COR}^1$ und $-\text{SO}_2\text{R}^1$: $-\text{COCH}_3$; $-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7$; $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_1$ - bis
 C_{18} -Alkyl: $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9$, $-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_{13}$,
 $-\text{CO}-\text{OC}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CO}-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{CO}-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$; $-\text{SO}_2-\text{CH}_3$;
 $-\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{SO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17}$; $-\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$;
 $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{SO}_2-\text{C}_8\text{F}_{17}$,

$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$;

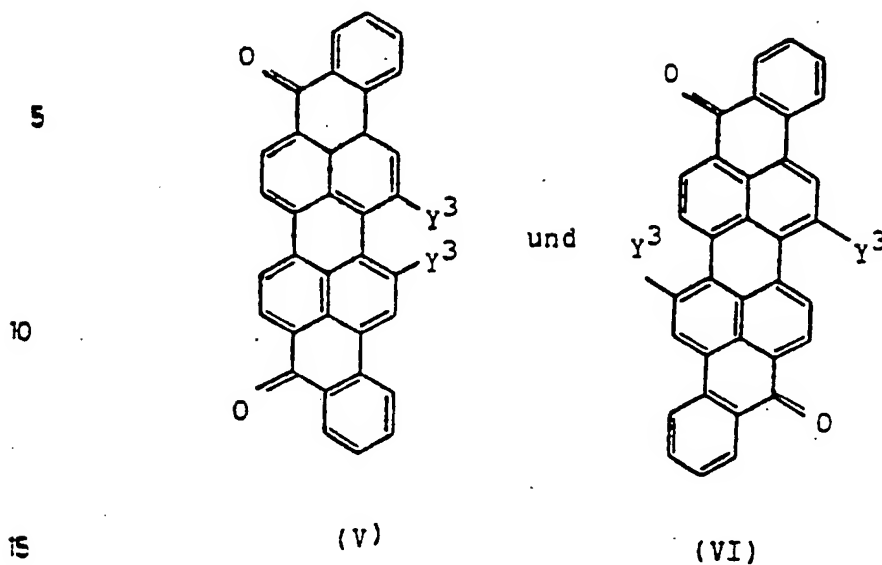


In den Verbindungen der Formel I (= Isoviolanthrendion-(9,18)) stehen die Substituenten Y im Falle der Disubstitution vorzugsweise in den Positionen 2 und 11, 4 und 13, 5 und 14, insbesondere in den Positionen 6 und 15 und im Falle der Tetrasubstitution in den Positionen 15, 16, 17 und 18.

Bei den Verbindungen der Formel II (= Violanthrendion-(5,10)) stehen die Substituenten Y vorzugsweise in den Positionen 16 und 17, 3 und 12, 1 und 14, 15 und 18, sowie 1, 14, 16 und 17 und insbesondere in den Positionen 16 und 17.

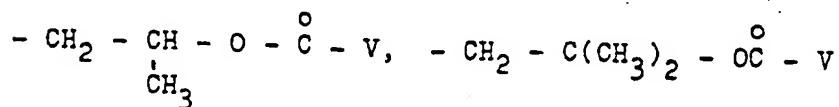


Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln

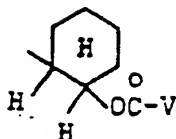


in denen

- Y³ für -OSO₂R¹, -OP(OR²)₂, -OC-R¹, -OC-OR¹¹ oder OR³,
 R¹ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁- bis
 20 C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₂₀-Alkenyl oder für gegebenenfalls
 durch C₁- bis C₁₈-Alkyl-substituiertes Phenyl,
 R² für C₁- bis C₁₈-Alkyl, durch 1 oder 2 C₃- bis
 C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für einen
 gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis
 25 C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,
 R³ für C₄- bis C₂₀-Alkyl, C₄- bis C₂₀-Alkenyl, durch 1
 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl,
 oder für einen gesättigten mono-, bi- oder polycycli-
 schen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest oder für einen
 30 Rest der Formeln



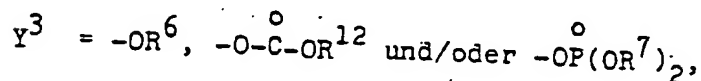
oder



5

- R^{11} für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest und
- 10 V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest stehen.

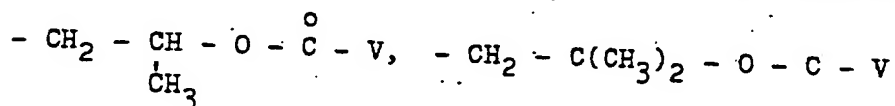
15 Ganz besonders sind Farbstoffe der Formeln V und VI bevorzugt, bei den Y^3 große voluminöse Substituenten sind. Als solche voluminösen Substituenten sind z.B. zu nennen:



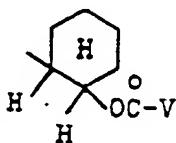
20 wobei

R^6 für 4(C_3 - bis C_{10} -Alkyl)-cyclohexyl, für einen Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs oder für Reste der Formeln

25



30 oder



35



- 5 ^V für C₈- bis C₁₉-Alkyl, 4-(C₃- bis C₂₀-Alkyl)-phenyl
oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen
C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,
^{R⁷} für C₈- bis C₁₈-Alkyl, 4-(C₃- bis C₂₀-Alkyl)-phenyl
oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen
C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest und
^{R¹²} für C₈- bis C₂₀-Alkyl, 4-(C₃- bis C₁₀-Alkyl)-cyclo-
hexyl oder einen gesättigten mono-, di- oder polycycli-
schen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest stehen.

10 Die letztgenannten Farbstoffe weisen im Vergleich zu den
anderen Isoviolanthron- und Violanthronfarbstoffen eine
verbesserte Lichtechtheit auf.

15 Die Verbindungen der Formeln I und II sind teilweise be-
kannt. Neu sind die Verbindungen gemäß den Formeln III,
IV, V und VI.

20 Die Verbindungen der Formeln I bis VI werden durch Um-
setzen der entsprechenden Dihydroxy- oder Tetrahydroxy-
-violanthrendione bzw. -isoviolanthrendione mit den ent-
sprechenden Acylierungsmitteln oder Alkylierungsmitteln
erhalten.

25 Die Acylierung erfolgt z.B. mit den entsprechenden Säure-
halogeniden, z.B. mit dem Carbonsäurechlorid, Phosphor-
säurechlorid oder dem entsprechenden Sulfonsäurechlorid in
Pyridin oder im Nitrobenzol in Gegenwart von Soda oder
Kaliumcarbonat.

30 Die Ether werden durch Umsetzen mit den entsprechenden
Alkylierungsmitteln in Dimethylformamid oder Nitrobenzol
hergestellt. Einzelheiten der Herstellung sind den Bei-
spielen zu entnehmen.

35



Die Reinigung der Umsetzungsprodukte der Formeln I bis VI erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, z.B. durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln, durch Gegenstromverteilung nach Craig, durch chromatographische Verfahren, wie Säulenchromatographie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder präparative Schichtchromatographie. Gegebenenfalls wird das Reinigungsverfahren ein- oder mehrfach wiederholt oder es werden verschiedene Reinigungsverfahren kombiniert, um sehr reine Verbindungen zu erhalten.

Zur Anwendung werden die Verbindungen (I) bis (VI) in für die Anwendung geeigneten Kunststoffen eingearbeitet. Hierzu wird der Kunststoff als Granulat mit der benötigten Menge an Farbstoff bepudert und die Granulate dann zu Flächengebilden extrudiert. Als Kunststoffe (Medium) kommen z.B. für eine Verwendung zur Lichtkonzentration für Solarzellen vorzugsweise Polymethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polystyrol, Polydiethylenglykol-diallylbiscarbonat, ferner auch geeignete Polyamide und Polycarbonate sowie Polyvinylchlorid in Betracht.

Wegen der guten Löslichkeit der Verbindungen (I) bis (VI) in organischen Lösungsmitteln, können die Verbindungen auch dann angewendet werden, wenn die Kunststoffplatten im Gießverfahren hergestellt werden. Außerdem können die Lichtsammelsysteme die Verbindungen (I) bis (VI) auch in Form einer Lösung, z.B. in Alkoholen, Ketonen, Halogenkohlenwasserstoffen oder Ether enthalten.

Die neuen Lichtsammelsysteme können z.B. in Verbindung mit Solarzellen zur Nutzbarmachung der Sonnenenergie und in Szintillatoren bekannter Art [s. z.B. J.B. Birks: The Theory and Practice of Scintillation Counting (Pergamon Press, London 1964); J. Opt. Am. 39, 912 (1949); J. Appl.

Phys. 40, 3544 (1969); Nuclear Instruments a. Methods 87, 111 bis 123 (1970); Research Disclosure, S. 43 (1977); DE-OS 26 29 641] Verwendung finden. Darüber hinaus eignen sie sich in Verbindung mit elektronischen Steuerungen als Anzeigevorrichtungen mit sehr geringem Energieverbrauch. Weiterhin eignen sie sich ohne elektronische Bauteile für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z.B. in passiven Anzeigeelementen, Hinweis- und Verkehrszeichen wie Ampeln und in Zeichengeräten.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Die im folgenden angegebenen Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Absorptionsmaxima wurden an Lösungen der Farbstoffe in Chloroform bestimmt.

Beispiel 1

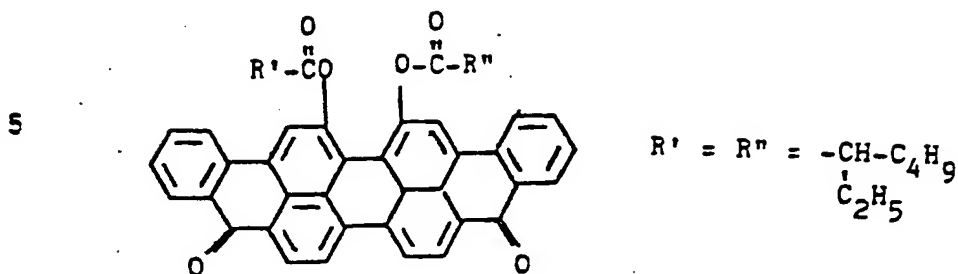
11,6 Teile 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-5,10 werden in 200 Teilen Pyridin gelöst und nach dem Zugabe von 10 Teilen 2-Ethylhexansäurechlorid 2 h bei 25 bis 40°C gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 14 Teile der unten angegebenen Verbindung. Zur Reinigung wird aus Schwerbenzin (Kp 130 bis 150°C) 3 mal umkristallisiert.

Man erhält tiefrote Kristalle mit einem Schmp. 262 bis 263°C.

λ_{max} 575 nm (Chloroform)

Emissionsmax. 619 nm.

Fluoreszenzausbeute: 90 %.



10

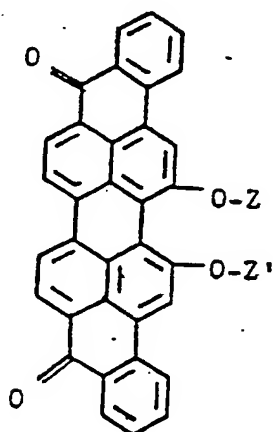
Beispiele 2 bis 13

15 Analog den Angaben des Beispiels 1 werden aus 16,17-Di-hydroxy-violanthrendion-5,10 Ester der unten angegebenen Formel hergestellt. Die Bedeutung von Z und Z' ist in der folgenden Tabelle angegeben:

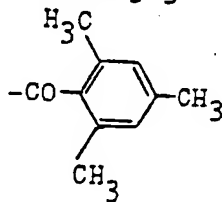

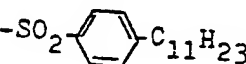
20

25

30



35

Beispiel		Z = Z'	λ_{\max} [nm]	Schmp. [°C]
5	2	$-\text{COC}_8\text{H}_{17}$	575	234
	3	$-\text{COC}_{17}\text{H}_{33}$ (Oleyl)	576	191
	4	$-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	580	> 300
	5	$-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	576	> 300
	10		575	> 300
15	7	$-\text{SO}_2$ - 	581	> 300
	8	$-\text{SO}_2$ - 	580	180
	9	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	590	
20	10	$-\text{COC}_7\text{F}_{15}$	589	
	11	$-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	584	
	12	$-\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	583	

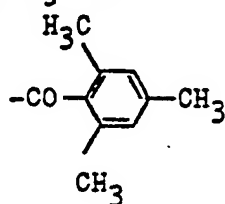
Beispiel 13

- 25 11,6 Teile 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-5,10 werden in 200 Teilen Pyridin gelöst und zuerst mit 2 Teilen p-Toluolsulfochlorid bei 50°C (Reaktionsdauer 1 Stunde) und anschließend mit 2 Teilen Trimethylbenzoylchlorid bei 60°C umgesetzt. Nach 1 Stunde bei 60°C wird der Farbstoff durch
- 30 Zugabe von Methanol gefällt und durch Säulenchromato-



Graphie (Silicagel/ HCCl_3) gereinigt. Man erhält 5 Teile des Farbstoffs der Formel V

mit $\text{Z} = -\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ und Z'



Beispiel 14

11,6 Teile 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-5,10 werden in 200 Teilen Dimethylformamid mit 15 Teilen 1-Octylbromid und 17 Teilen Kaliumcarbonat (wasserfrei) 5 h auf 100°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt der Formel V mit $\text{Z} = \text{Z}' = \text{C}_8\text{H}_{17}$ (n) wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Ethylenglykomonomethylether 2 mal umkristallisiert.

Ausbeute: 11 Teile; Schmp. 198 bis 201°C
 λ_{max} : 621 nm Emission 710 nm
 Fluoreszenzquantenausbeute in DCCl_3 : 60 %.

Beispiel 15

Es wird wie in Beispiel 14 verfahren, jedoch werden anstelle von 1-Octylbromid 14 Teile 1-Butylbromid angewendet. Man erhält 16,17-Di-n-butoxyviolanthrendion-5,10 vom Schmp. 275 bis 280°C

Beispiele 16 bis 18

12 Teile 17-Hydroxy-16-isopropoxy-violanthrendion-5,10 werden in 190 Teilen Pyridin gelöst und das Gemisch nach dem Zugabe von 5 Teilen 2-Ethylhexansäurechlorid 2 h auf

50°C erwärmt. Das Umsetzungsprodukt wird wie in Beispiel 1 angegeben isoliert und gereinigt.

Ausbeute: 10 Teile der Verbindung der Formel V. Die Bedeutung von Z und Z' ist in der unten stehenden Tabelle angegeben.

Analog erhält man die in der folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel V:

Beispiel	Z	Z'
16	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CO}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{C}_4\text{H}_9$
17	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
18	$-\text{C}_4\text{H}_9 \text{ (n)}$	$-\text{CO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$

Beispiele 19 bis 26

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, verwendet jedoch die gleiche Menge 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-9,18. Man erhält die Verbindung der unten angegebenen Formel VI, in der Z und Z' für 2-Ethylhexanoyl stehen.

Schmp: 269 bis 270°C,

$\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$

Emissionsmax. 600 nm

Fluoreszenzquantenausbeute in CHCl_3 : 100 %

Analog erhält man die in folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen:

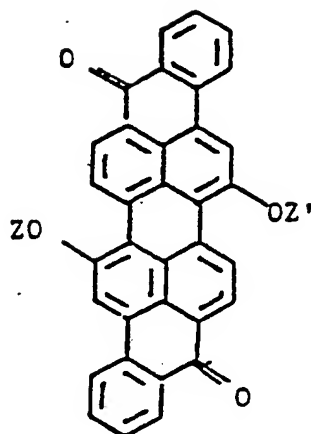


0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 24 -

O.Z. 0050/35359



(VI)

Beispiel	Z = Z'	λ_{\max} [nm]	Schmp. [°C]
19	$-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$	574	269-270
20	$-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ (Oleyl)	574,5	176-194
21	$-\text{COC}_8\text{H}_{17}$	573	256-259
22	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	578	> 300
23	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	577	185-192
24	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{F}_{13}$	589	
25	$-\text{CO}-\text{C}_7\text{F}_{15}$	588	
26	$-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	579	> 300

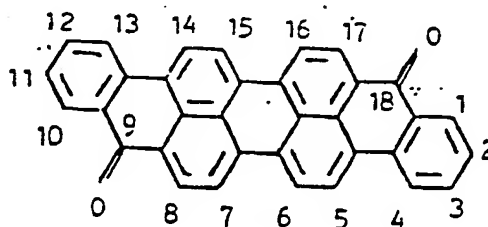
Beispiele 27 bis 32


Ausgehend von 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-9,18 erhält man analog Beispiel 14 bzw. analog Beispiel 16 Verbindungen der Formel VI, in der Z und Z' die in der folgenden Tabelle angegebene Bedeutung haben.

Beispiel	Z	Z'	λ_{\max} [nm]	
27	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	622	Max.Em. 660 nm. Fluoreszenzquantenausbeute 85 %
28	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	622	Schmp. 300°C
29	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CO}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{C}_4\text{H}_9$	594	violett
30	"	$-\text{CO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	594	violett
31	"	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	595	blauviolett
32	"	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	596	blauviolett

Beispiele 33 bis 36

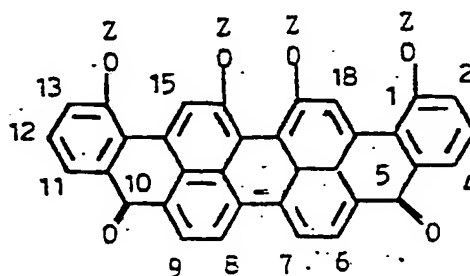
Analog den Angaben des Beispiels 1 bzw. des Beispiels 14 wurden folgende Verbindungen hergestellt:



	Beisp. Ausgangs- stoff	Verbindung	Farbe
	<u>-isoviolanthrendion-9,18</u>		
5	33 2,11-Dihydroxy	2,11-(-OCO-CH-C ₄ H ₉) ₂	blautichig
		$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \end{array}$	rot
	34 2,11-Dihydroxy	2,11-(-OC ₈ H ₁₇) ₂	türkis
	35 2,11-Dihydroxy	2,11-(-OSO ₂ -  -CH ₃) ₂	rot
10	36 4,13-Dihydroxy	4,13-(-OC ₈ H ₁₇) ₂	scharlach

Beispiel 37

Entsprechend den Angaben des Beispiels 14 erhält man aus
 1, 14, 16, 17 Tetrahydroxyviolanthrendion-5,10 die ent-
 sprechende 1, 14, 16, 17-Tetraoctoxyverbindung.
 (Z = -C₈H₁₇), die türkisfarbene Lösungen ergibt.



(VII)

Beispiel 38

Analog Beispiel 1 erhält man aus 1, 14, 16, 17-Tetra-
 hydroxyviolanthrendion-5,10 das entsprechende 1, 14, 16,
 17-Tetra-(2'-ethylhexanoyloxy)-violanthrendion-5,10
 (Formel VII mit Z = -CO-CH-C₄H₉).

Lösungsfarbe: rot

Anwendungsbeispiel 1

In geschmolzenem Polymethylmethacrylat werden 0,01 % des Farbstoffs aus Beispiel 1 gelöst, homogen verteilt und zu Fluoreszenzplatten verarbeitet.

Anwendungsbeispiel 2

1000 Teile Polymethylmethacrylat (Granulat) werden mit 0,05 Teilen des Farbstoffs aus Beispiel 2 gleichmäßig bepudert. Das Gemisch wird anschließend zu Platten extrudiert.

Anwendungsbeispiele 3 bis 25

Entsprechend den Anwendungsbeispielen 1 oder 2 werden Fluoreszenzplatten oder -folien hergestellt:

Beispiel	Farbstoff aus Beispiel	Material
3	6	Polymethylmethacrylat
4	7	" "
5	9	" "
6	10	" "
7	11	" "
8	14	" "
9	16	" "
10	19	" "
11	19	Polyvinylchlorid
12	19	Polystyrol
13	19	Polycarbonat
14	19	Polyethylen
15	25	"
16	1	"
17	21	"



Beispiel		Farbstoff aus Beispiel	Material	
5	18	21	Polymethylmethacrylat	
	19	23	"	"
	20	24	"	"
	21	27	"	"
	22	32	"	"
10	23	16,17-Dimethoxy- violanthrendion-5,10	"	"
	24	3,12-Dichlor-16,17-dimethoxyviolanthrendion-5,10	"	"
	25	16,17,18-Tristearoyloxyviolanthrendion-5,10	"	"
	26	Dichlor-6,15-dimethoxyisoviolanthrendion-9,18	"	"

15

Beispiel 39

- 20 a) 65,2 Teile Brom-azabenzanthron der Formel (VIII) werden in einer Suspension von 13,8 Teilen Kaliumcarbonat in 500 Teilen N-Methyl-pyrrolidin mit 58 Teilen n-octylbromid versetzt. Es wird 2 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz auf Eiswasser gegossen und mit Eisessig neutralisiert. Das angefallene Produkt wurde abgesaugt, mit viel
- 25 Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 76 Teile

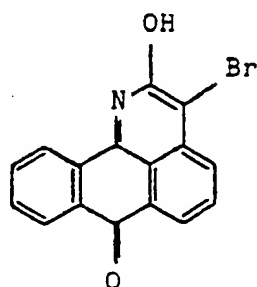
30

35

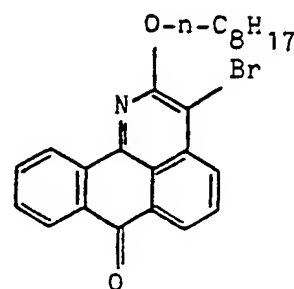


0073007

der Benzanthronverbindung der Formel IX; Schmp. 100 bis 105°C.

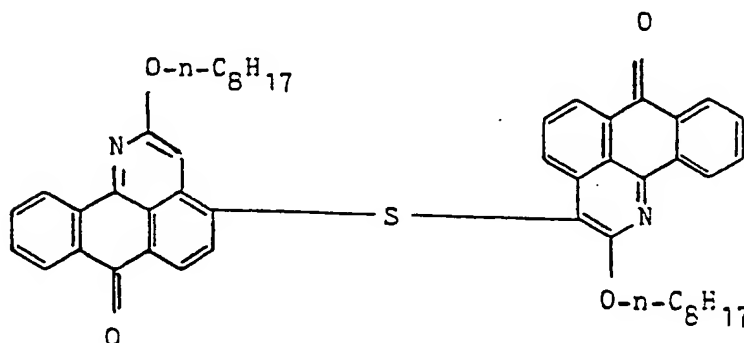


(VIII)



(IX)

- b) 65,2 Teile Alkoxybrombenzanthron aus (a) wurden in 600 Teilen Dimethylformamid mit 17,4 Teilen Dikaliumsulfid (44 %ig) versetzt. Anschließend wurde unter N_2 2 Stunden bei 100°C gerührt. Beim Abkühlen fällt das Reaktionsprodukt aus. Es wird abgesaugt, mit DMF, Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 34,2 Teile der Verbindung der Formel



Schmp. 190 bis 195°C.

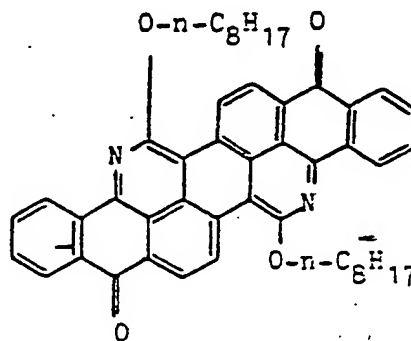
0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 30 -

O.Z. 0050/35359

- c) 31,4 Teile Produkt aus b) wurden in 600 Teilen Butanol mit 93,8 Teilen KOH 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde anschließend das Butanol mit Wasserdampf abdestilliert, das Verfahrensprodukt heiß abgesaugt und neutral gewaschen. Das Filtergut wurde in 150 Teilen n-Hexan aufgekocht und abgesaugt. Anschließend wurde das Filtergut in 150 Teilen DMF erwärmt (100°C) und heiß abgesaugt. Nach dem Waschen mit Methanol und Wasser erhielt man 15,3 Teile eines leuchtend blauen Fluoreszenzfarbstoff der Formel



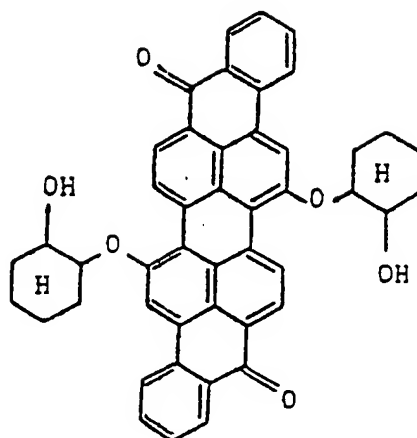
Schmp. 295 bis 300°C

 λ_{\max} (CHCl₃): 660 nm

Emissionsmax.: 696 nm

Beispiel 40

- a) 14,4 Teile 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-(9,18), 22,5 Teile Cyclohexenoxid und 1,5 Teile Piperidin wurden in 250 Teilen N-Methylpyrrolidin 8 Stunden bei 170°C gerührt. Die Suspension wurde abgesaugt und das Filtergut mit Methanol und Wasser gewaschen. Ausbeute: 11,7 Teile der Verbindung der Formel (XII)



(XII)

Fp. 300°C

 λ_{\max} 614 nm.

b) Verwendet man anstelle von Cyclohexenoxid die äquivalente Menge Propylenoxid oder Isobutylenoxid, so erhielt man analog die entsprechenden Hydroxyalkoxyverbindungen.

c) Verwendet man anstelle von 6,15-Dihydroxyisoviolanthrendion-(4,18) die äquivalente Menge 16,17-Dihydroxyviolanthrendion-(5,10), dann erhielt man bei gleicher Arbeitsweise die entsprechenden Violanthrendionderivate.

Beispiel 41

Zu einer Lösung von 3,4 Teilen der Verbindung des Beispiels 40a in 80 Teilen Pyridin wurden 7,5 Teile Tricyclocan-säurechlorid (Gemisch aus 2- und 3-Carbonsäurechlorid) zugetropft. Anschließend wurde 7 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und im Filtrat das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde durch Chromato-

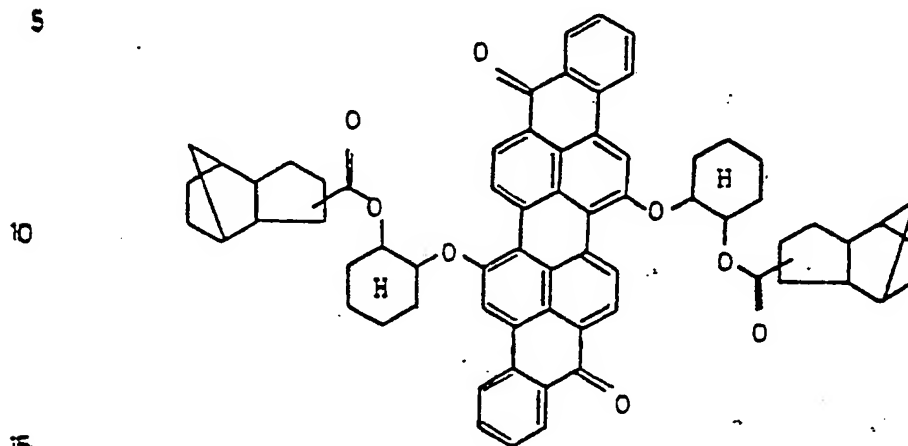
0073007

SASF Aktiengesellschaft

- 32 -

O.Z. 0050/35359

Graphie auf der Säule an basischem Al_2O_3 mit $CHCl_3$ als
Elutionsmittel gereinigt. Ausbeute: 4 Teile rot-
fluoreszierender Farbstoff der Formel



Schmp.: 218°C

λ_{max} ($CHCl_3$) 618 nm

20 Emissionsmax. 675 nm.

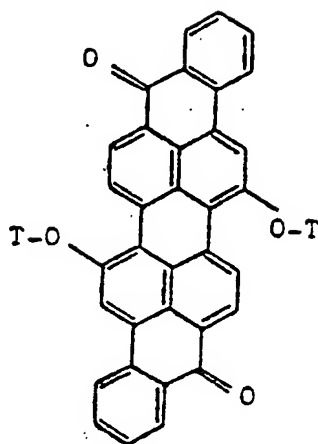
Beispiele 42 bis 49

Analog Beispiel 41 erhielt man die in folgender Tabelle
25 angegebenen Fluoreszenzfarbstoffe der Formel X.

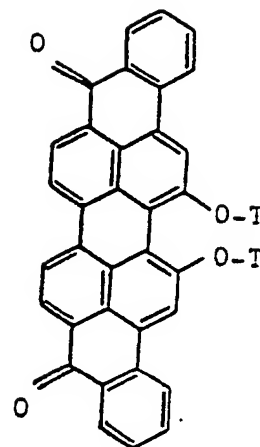
30

35

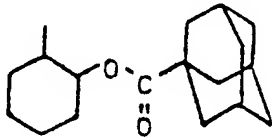
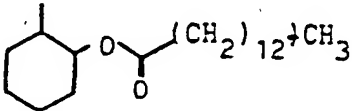
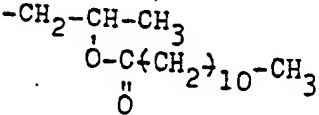
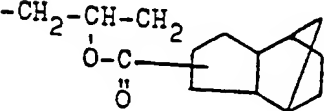




(X)



(Xa)

Beispiel	T Formel X	Schmp. [°C]	λ_{\max} [nm]
20	42 	253	616
25	43 	118-120	616
30	44 	paraffin- artiges Wachs	618
35	45 	260-262	617

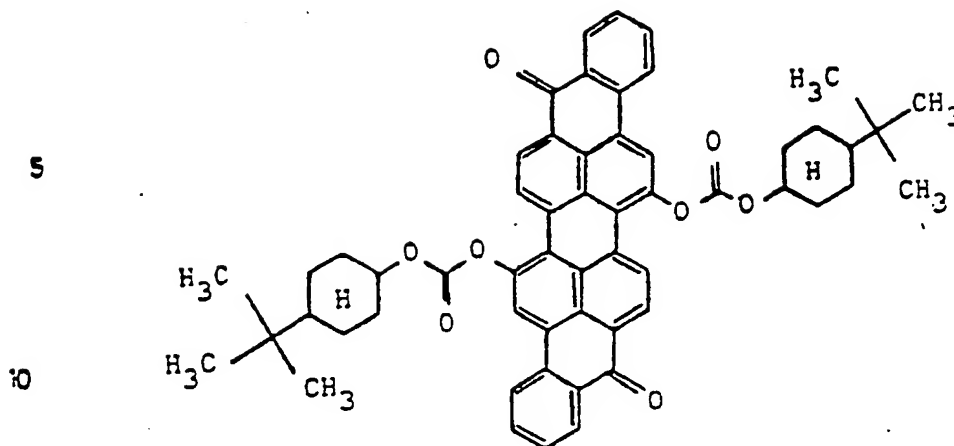


Beispiel	Formel X T	Schmp. [°C]	λ_{max} [nm]
5 46			618
10 47		>300	638
15 48		>300	632
20 49		174-177	612

Beispiel 50

25 In eine Lösung von 108 Teilen 4-tert.-Butylcyclohexylchloro-
 -formiat und 4 Teilen Pyridin in 600 Teilen Essigester
 werden langsam 2,44 Teile 6,15-Dihydroxy-isoviolanthren-
 dion-(9,18) eingetragen. Dabei erwärmte sich der Ansatz
 auf 50°C. Anschließend wurde noch 1 Std. bei Raumtempera-
 30 tur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel
 filtriert und das Filtrat eingengt. Ausbeute: 1,2 Teile
 roter Fluoreszenz-Farbstoff der Formel





Schmp. 162 bis 168°C

15 λ_{max} : 572 nm, Emissionsmax. 603 nm

Beispiel 51

20 Zu einer Suspension von 2,44 Teilen 6,15-Dihydroxyiso-violanthrendion-(9,18) in 100 Teilen N-Methyl-pyrrolidin (NMP) wurden 20 Teile 4-tert.-Butylcyclohexylchlorformiat zugefügt. Bei 30°C wurde eine Lösung von 1,1 Teilen 1,4-Di-

25 azabicyclo-(2,2,2)-octan (Triethylendiamin) in 10 Teilen NMP zugetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf 35°C. Es wurde kurz nachgerührt und filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Produkt mit Methanol/Wasser gefällt und abgesaugt. Das Filtergut wurde in Essigester gelöst, die Lösung zur Reinigung über Kieselgel filtriert und die Lösung eingeengt. Der isolierte rote Fluoreszenzfarbstoff

30 ist identisch mit der nach Beispiel 50 erhaltenen Verbindung.

0073007

SASF Aktiengesellschaft

- 36 -

O.Z. 0050/35359

Beispiel 52 bis 57

Analog Beispiel 51 wurden die in der folgenden Tabelle
angegebenen roten Fluoreszenzfarbstoffe der Formel X und

5 Xa erhalten:

10

15

20

25

30

35

BAD ORIGINAL



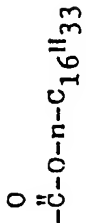
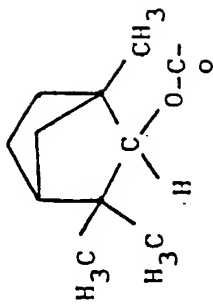
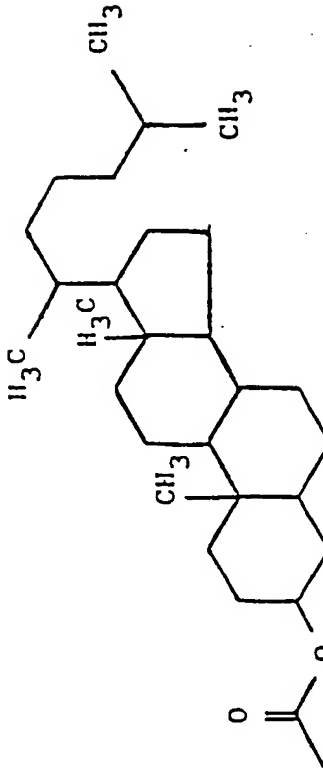
0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 37 -

O.Z. 0050/35359

5

Beispiel	Formel X T	λ_{\max} [nm]
52	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCC12CCC3C(C1CC2)C(C)C3C(=O)O</chem>	574
53	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCC12CCC3C(C1CC2)C(C)C3C(=O)O</chem>	573
54	 <chem>CCCC(C)CC(C)C1CCC2C(C1CC3C(C)C(C=C3)C4C2CCC5C(C4)OC(=O)C)C5</chem>	574

BAD ORIGINAL



0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 38 -

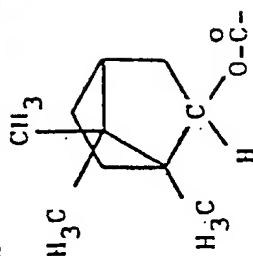
O.Z. 0050/35359

5
10
15
20
25
30
35

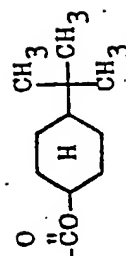
λ_{\max}
[nm]

572

Formel X
T

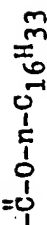


Formel Xa



579

577



56

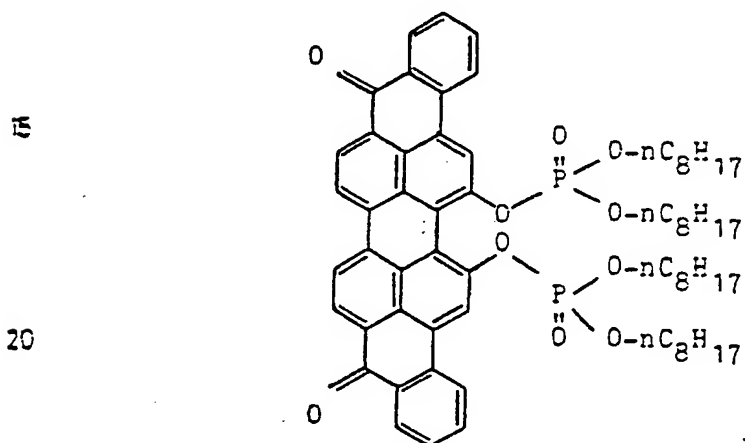
57

BAD ORIGINAL



Beispiel 58

In eine Suspension von 5 Teilen 16,17-Dihydroxyviolanthren-
 dion-(5,10) in 150 Teilen Xylol wurden Chlorphosphonsäure-
 5 -di-n-octylester eingetragen und dann 7 Teile Triethylamin
 zugegeben und anschließend 4 Stunden bei 50°C gerührt.
 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert und
 das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch Säulen-
 chromatographie an basischem Al_2O_3 mit Essigester als
 10 Elutionsmittel gereinigt. Ausbeute: 1,7 Teile roter
 Fluoreszenzfarbstoff der Formel



Schmp. 100 bis 101°C
 25 λ_{max} : 584 nm
 Emissionsmax. 640 nm

Beispiel 59 bis 66

30 Analog Beispiel 58 wurden die in der folgenden Tabelle
 angegebenen roten Fluoreszenzfarbstoffe der Formel X und
 Xa hergestellt.

35

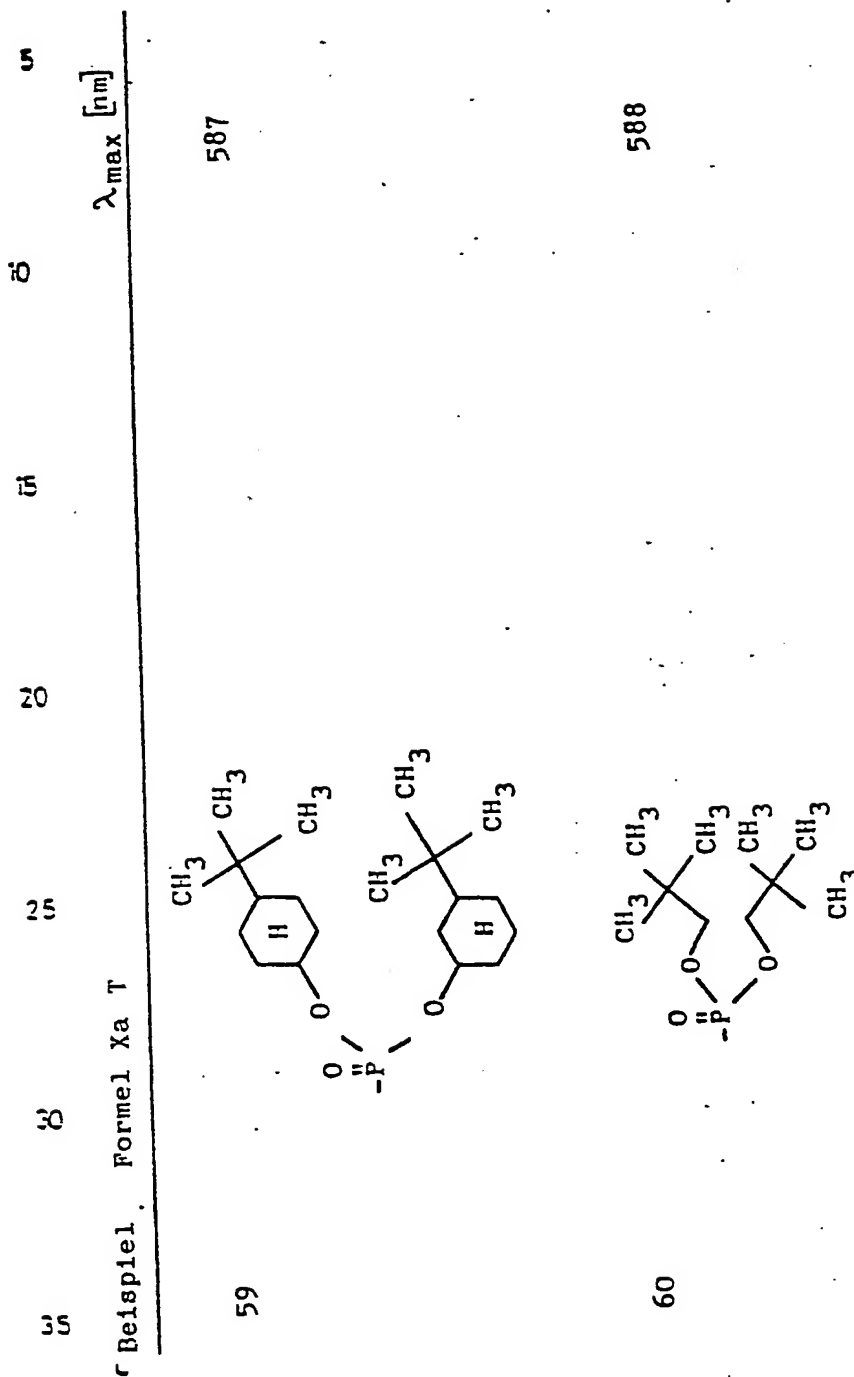
BAD ORIGINAL

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 40 -

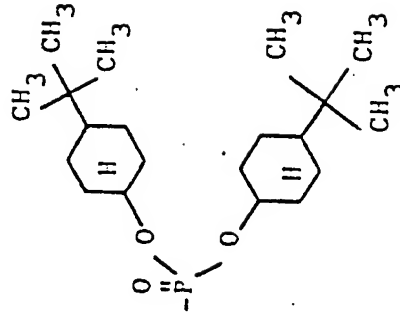
O.Z. 0050/35359



BAD ORIGINAL



0073007

35	30	25	20	15	10	5
Beispiel Formel Xa T		λ_{\max} [nm]				
61	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $		587			
62	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OC}_8\text{H}_{17} \\ \quad / \\ \text{P} \\ \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OC}_8\text{H}_{17} \end{array} $		579			
63			581			

BAD ORIGINAL

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 42 -

O.Z. 0050/35359

Beispiel	Formel Xa T	λ_{\max} [nm]
64	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OCH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{OCH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	578
65	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	580

BAD ORIGINAL

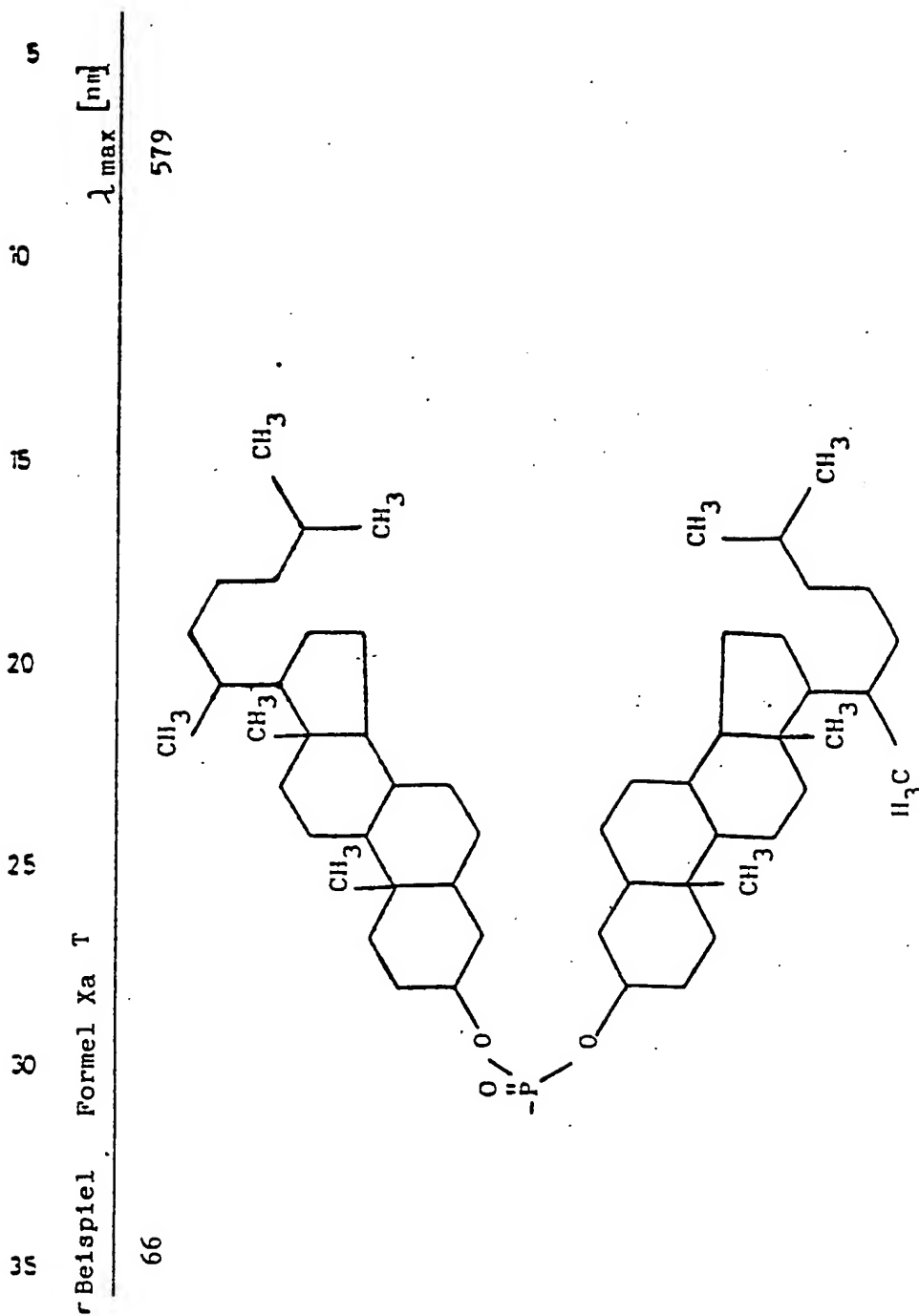


0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 43 -

O. Z. 0050/35359



BAD ORIGINAL



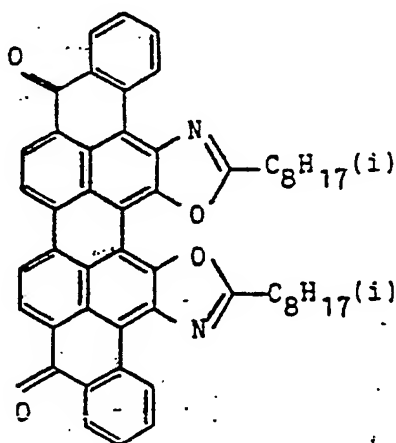
Beispiel 67

5,2 Teile (15,18)-Diamino-16,17-dihydroxy-violanthrendion-
 (5,10) in 150 Teilen wasserfreiem Trichlorbenzol und
 5 3 Teilen N,N-Diethylanilin wurden mit 5,1 Teilen Isononan-
 säurechlorid versetzt. Es wurde 5 Stunden unter Stickstoff
 auf 130°C erhitzt. Dann wurden 0,5 Teile p-Tolulsulfon-
 säure zugesetzt und unter Überleiten von Stickstoff
 10 Stunden auf 212°C erhitzt, wobei im Stickstoffstrom
 80 ml Trichlorbenzol abdestillieren. Zur Aufarbeitung
 wurde mit Toluol verdünnt und von nicht umgesetzter Aus-
 gangsverbindung abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden durch
 Säulenchromatographie mit Toluol, Chloroform 1,2 Teile
 Fluoreszenzfarbstoff der Formel isoliert:

15

20

25



(i) C_8H_{17} = 2,4,4-Tri-
methylpentyl

30 Schmp. 278°C

35

Verwendet man anstelle von Isononansäurechlorid Carbon-
säurechloride von Carbonsäuren mit 7 bis 20 C-Atomen,
dann erhält man die entsprechenden Oxazolverbindungen, die
in der 2-Stellung des Oxazolringes C₆- bis C₂₀-Alkyl-
gruppen als Substituenten tragen.

Anwendungsbeispiel 26

In geschmolzenem Polymethylmethacrylat werden 0,01 % des
Farbstoffs aus Beispiel 39 gelöst, homogen verteilt und zu
Fluoreszenzplatten verarbeitet.

Anwendungsbeispiel 27

1000 Teile Polymethylmethacrylat (Granulat) werden mit
0,05 Teilen des Farbstoffs aus Beispiel 41 gleichmäßig
bepudert. Das Gemisch wird anschließend zu Platten ex-
trudiert.

Anwendungsbeispiel 28 bis 63

Entsprechend den Anwendungsbeispielen 26 oder 27 wurden
Fluoreszenzplatten oder -folien hergestellt:

25	Anwendungs- beispiel	Farbstoff aus Beispiel	Material	
	28	42	Polymethylmethacrylat	
	29	43	"	"
	30	44	"	"
30	31	45	"	"
	32	46	"	"
	33	47	"	"
	34	48	"	"
35	35	49	"	"

0073007

BASF Aktiengesellschaft

- 46 -

O.Z. 0050/35359

	Anwendungs- beispiel	Farbstoff aus Beispiel	Material
	36	49	Polyvinylchlorid
	37	43	Polystyrol
5	38	45	Polycarbonat
	39	50	Polymethylmethacrylat
	40	51	" "
	41	52	" "
	42	53	" "
10	43	54	" "
	44	55	" "
	45	56	" "
	46	57	" "
	47	58	" "
15	48	59	" "
	49	60	" "
	50	61	" "
	51	62	" "
	52	63	" "
20	53	64	" "
	54	65	" "
	55	66	" "
	56	67	" "
	57	46	Polystyrol
25	58	50	" "
	59	53	" "
	60	56	" "
	61	59	" "
	62	62	" "
30	63	67	" "

35

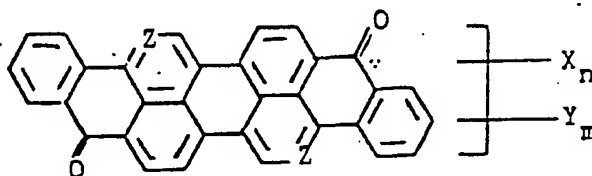
BAD ORIGINAL



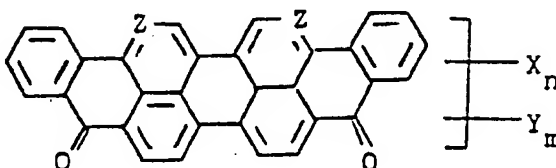
0073007

Patentansprüche

1. Verfahren zur flächenmäßigen Konzentrierung von Licht
mittels fluoreszierender Verbindungen in Kunststoff-
platten oder Folien, dadurch gekennzeichnet, daß man
als fluoreszierende Verbindungen Verbindungen der
Formeln



oder



verwendet, in denen

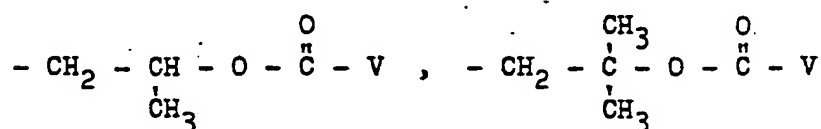
Z für $-N=$ oder $-CH=$,Y für $-OSO_2R^1$, $-OP(OR^2)_2$, $-OCOR^1$ oder $-OR^3$, oder2 Y für $\begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} = C-R$, worin R C_1 - bis C_{18} -Alkyl be-
deutet,X für Fluor, Chlor, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis
 C_{20} -Alkenyl, Aralkyl, $-COR^1$, $-SO_2R^1$, $-PO(OR^2)_2$,
 $-NH-COR^1$ oder $-NH-SO_2R^1$,

m für 2, 3 oder 4,

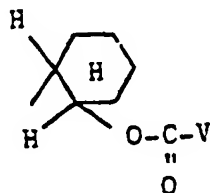
n für 0, 1 oder 2,

 R^1 für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 -
bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, Aryl oder ein

gegebenenfalls durch Chlor Fluor, Cyan, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy-carbonyl oder Phenyl substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest, wobei wenn Y $-OCOR^1$ ist, R^1 auch $-OR^{11}$ sein kann, worin R^{11} C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1, 2 oder 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder einen Rest eines gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffs bedeuten oder, wenn X $-COR^1$ ist, R^1 auch C_1 - bis C_{18} -Alkoxy sein kann, für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1 bis 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für Reste von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen, worin das O-Atom an einem C-Atom eines carbocyclischen Ringes oder über eine C_1 - bis C_3 -Alkylengruppe an das Ringsystem gebunden ist, für C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - oder C_3 -Alkylencarbo- C_1 - bis C_{20} -alkoxy, durch C_3 - bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1, 2 oder 3 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, einen Rest von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffen oder für Reste der Formeln



oder

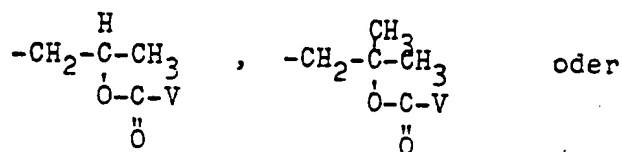


- V für C₈- bis C₁₉-Alkyl, 4- C₃- bis C₂₀-Alkylphenyl oder für Reste von gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen stehen.

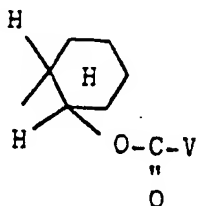
5

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln Y -O-CO-R⁴, -O-CO-OR⁴, -OR⁴ oder -OSO₂-R⁴ bedeuten, worin R⁴ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₃- bis C₂₀-Alkyl, durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, einen Rest von gesättigten bi- oder polycyclischen C₇- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffen, oder - wenn Y = -OR⁴ ist - R⁴ für einen Rest der Formeln

15



20



25

steht, worin V die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n = 0 ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß Z = -CH= ist.

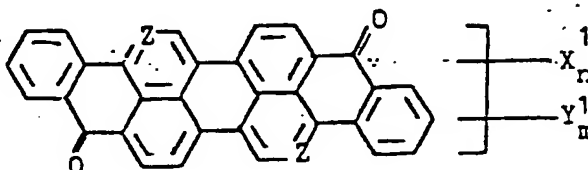
35



5. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten im Isoviolanthrendion-9,18 an den Stellen 6 und 15, 4 und 13 oder 2 und 11 oder in Violanthrendion-5,10 an den Stellen 16 und 17, 15 und 18 oder 1, 14, 16 und 17 stehen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0$ und $m = 2$ ist und die Substituenten im Isoviolanthrendion-9,18 an den Stellen 6 und 15 oder im Violanthrendion-5,10 an den Stellen 16 und 17 stehen.

7. Verbindungen der Formel



in der

Z für =N- oder =CH-,

Y¹ für -OSO₂R¹, -OP(OR²)₂, -OC-R¹, -O-C(=O)-OR¹ oder OR³,

X¹ für Fluor, Chlor, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₂₀-Alkenyl, Aralkyl, -COR¹, -SO₂R¹, -P(OR²)₂, -NH-COR¹ oder -NH-SO₂R¹,

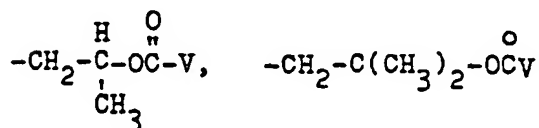
m für 2, 3 oder 4,

n für 0, 1 oder 2,

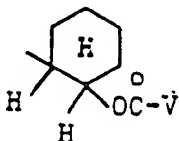
R¹ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₂₀-Alkenyl oder für gegebenenfalls durch C₁- bis C₁₈-Alkyl substituiertes Phenyl,

R^2 für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl oder für einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest,

R^3 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, C_4 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - oder C_3 -Alkylencarbonyl- C_1 - bis C_{20} -alkoxy oder durch C_3 - bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, für V oder für einen Rest der Formeln



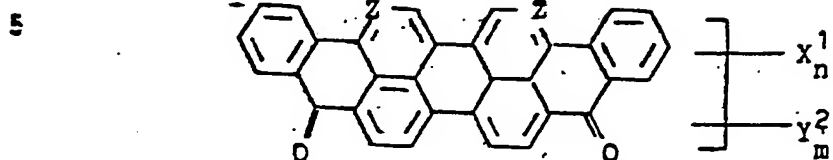
oder



R^{11} für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest und

V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest stehen.

8. Verbindungen der Formel



10 in der

Z für =N- oder =CH-,

mindestens ein Y^2 für einen Rest der Formel $-\text{OSO}_2\text{R}^1$,
 15 $-\text{O}-\text{P}(\text{OR}^2)_2$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^1$, $-\text{OCO}-\text{OR}^{11}$ oder $-\text{OR}^4$ und die rest-
 lichen Y^2 für $-\text{OR}^5$,

X^1 für Fluor, Chlor, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis
 C_{20} -Alkenyl, Aralkyl, $-\text{COR}^1$, $-\text{SO}_2\text{R}^1$, $-\text{OP}(\text{OR}^2)_2$,
 $-\text{NH}-\text{COR}^1$ oder $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^1$,

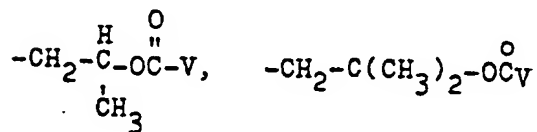
n für 0, 1 oder 2,

20 m für 2, 3 oder 4,

R^1 für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 -
 bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{20} -Alkenyl oder für gege-
 benenfalls durch C_1 - bis C_{18} -Alkyl substituiertes
 Phenyl,

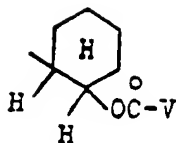
25 R^2 die im Anspruch 7 angegebene Bedeutung,

R^4 für C_2 - oder C_3 -Alkylencarbo- C_1 - bis C_{20} -alkoxy,
 durch C_3 - bis C_{20} -Alkyl substituiertes Benzyl,
 durch 1 oder 2 C_2 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes
 Cyclohexyl, für V oder für einen Rest der Formeln



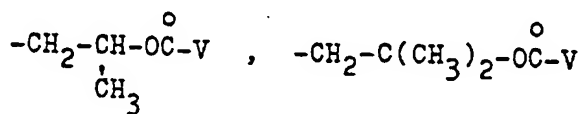
0073007

oder

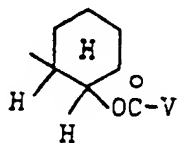


- R^{11} für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest und
 V für C_8 - bis C_{19} -Alkyl, 4- C_3 - bis C_{20} -Alkylphenyl oder einen gesättigten mono-, bi- oder polycyclischen C_7 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest und R^5 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl stehen.

9. Verbindungen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Z für $=CH-$, n für 0 (null), m für 2, R^3 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl, C_4 - bis C_{20} -Alkenyl, durch 1 oder 2 C_3 - bis C_{10} -Alkyl substituiertes Cyclohexyl, für V oder für einen Rest der Formeln



oder



stehen,
 wobei R^1 , R^2 , R^{11} und V in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben, wobei die Substituenten Y^1 in den Positionen 6 und 15 stehen.

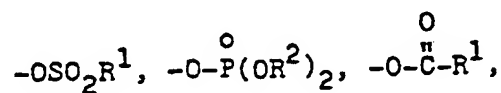
10. Verbindungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,

daß

Z für =CH-, n für 0 (null), m für 2,

Y² für einen Rest der Formeln

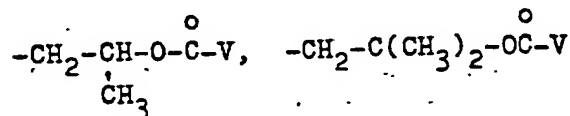
5



10

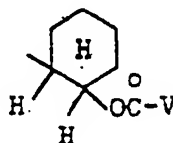
R⁴ für durch 1 oder 2 C₃- bis C₁₀-Alkyl substituier-
tes Cyclohexyl, C₄- bis C₂₀-Alkyl, für V oder für
einen Rest der Formeln

15



oder

20



25

stehen, wobei R¹, R², R¹¹ und V die in Anspruch 8 ange-
gebene Bedeutung haben und die Substituenten Y² in den
Positionen 16 und 17 stehen.

30

35





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0073007

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82107502.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 8)
X	CH - A - 538 534 (AMERICAN CYANAMID) * Spalte 2, Zeilen 12-15; Formel I; Spalte 1, Zeilen 32-36; Spalte 2, Zeilen 32-41 *	1-6, 8, 10	C 09 K 11/06 C 09 B 3/22 C 08 J 3/20 C 08 K 5/00// F 21 K 2/00 F 21 V 9/16
X	DE - A - 2 038 637 (MONTECATINI) * Patentanspruch 1; Seite 6, Zeilen 14-18 *	7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 8)
			C 09 K C 09 B F 21 K F 21 V C 08 J C 08 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 22-11-1982	Prüfer HAUSWIRTH
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP Form 1503 03/82

BAD ORIGINAL

